

特許法第30条第1項適用額  
新発明発明の特許出願  
昭和49年6月5日 (日本)

① 日本国特許庁

# 公開特許公報

特許庁  
(3,000円)

特許

特許法第30条第1項の範囲による特許出願  
(一) 特許出願

昭和49年12月31日

特許庁長官 齋藤英雄 殿

1. 発明の名称 乳あるいはホエーの連続的脱塩方法

2. 発明者 乳あるいはホエーの連続的脱塩方法  
東京田原株式会社 代表取締役 1154

氏名 山本 隆一 等 (ほか1名)

3. 特許出願人 山本 隆一 等 (ほか1名)  
大阪府大阪市東淀川区1丁目25番地1  
(035) 旭化成工業株式会社 (ほか1名)  
代表者 宮崎 隆

4. 代理人 平 100  
東京都千代田区有楽町1丁目5番地  
有楽町ビル406号室 電話(212) 7850番  
氏名 (5950) 伊藤 三 氏 正 夫

5. 添付書類の目録  
(1) 明細書 1通  
(2) 図面 1通  
(3) 願書 1通  
(4) 委任状 1通  
(5) 特許法第30条第1項の適用を認める旨とする書面 1通  
(6) 特許法第30条第4項に規定する書面 1通

① 特開昭 51-51548

③ 公開日 昭51. (1976) 5. 7

② 特願昭 49-124878

22出願日 昭49. (1974) 10. 31

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

7212 VP  
665P 4A  
6726 21

⑤ 日本分限

84 90  
121043  
84 C1

⑦ Int. Cl?

A23C P/14  
A23C 21/00  
A01J 11/00  
B01D 13/02

## 明 細 書

1. 発明の名称

乳あるいはホエーの連続的脱塩方法

2. 特許請求の範囲

膜及び膜イオン交換膜を接合した多室式電気透析槽を断続的に複数個用いるイオン交換膜多室式電気透析による乳あるいはホエーの連続的脱塩方法において、膜イオン交換膜として被膜膜乳あるいはホエーの脱塩率の向上と共に次第に膜イオン交換率の低下した膜イオン交換膜を用いることを特徴とする乳あるいはホエーの連続的脱塩方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は乳あるいはホエーの連続的脱塩方法に関する。更に詳しくは、異なる膜イオン交換率の膜イオン交換膜をそれぞれ装着した複数の電気透析槽を断続的に組合せた装置を用いることにより、各透析槽における被脱塩液のpHの変化を制御し、もつて乳質の損失を低減させることを特徴とする乳あるいはホエーの連続的脱塩方法に関する。

従来、イオン交換膜を用いて乳あるいはホエー

を脱塩する方法においては、一種類の膜イオン交換膜及び一種類の膜イオン交換膜よりなる多室式電気透析槽を用いてバッチ式あるいは連続的に電気透析を行う方法が知られている。これらの方法においては、イオン交換膜としては、比較的高価で、非重合性添加剤の多い、耐用性、従って膜イオン交換膜の大きい(高膜イオン交換率)膜が好んで用いられて来た。しかしながら、膜イオン交換膜として、この様な特性で膜イオン交換率の高い膜を装着した電気透析槽にて乳あるいはホエーの脱塩を行う場合には、脱塩率の向上と共に乳質の損失が大きいという大きな欠点がある。すなわち、pHの低下によりもたらされる効果は(1)以後の殺菌、濃縮、乾燥工程で乳又はホエー中の蛋白質の凝集沈降を生ずること、(2)電力が透析以外に水の分解に消費されるので、電力原単位が高くなること、及び(3)脱塩槽のpHが高くなり難溶性水溶性化合物が沈降し、反り運転が不可能となること等である。そのため、前記従来の工業的脱塩方法は事実上不可能に近いものであ



は隔膜板として各電気透析槽 23、24、25、26 の隔壁室に供給して後廃棄するかそのまゝ廃棄する。塩水側の濃度は、それぞれ各タンクに備えられたポンプ 27、28、29、30 により、各電析槽の濃縮室に配分 31、32、33、34 に循環することによってなされる。なお 35 は腐蝕性の溶液用廃液管及び端部管として使用する塩溶液を入れるタンクである。

本発明の方法の特色は、乳又はホエーの脱塩において pH 低下及び乳糖の損失を防止するために、先ず、陽イオン交換膜の大きい陰イオン交換膜を使用して乳が実質的に減少しない範囲で脱塩を行ない、次いで順次陽イオン交換膜の小さい陰イオン交換膜を使用して実質的に乳を低下させることなく脱塩を行なう点にある。本発明においてこのような操作を行う理由は、ホエー、脱脂乳等は食品原料のような単一成分のイオン性物質とほとんど占める塩溶液と共に、特にマイナスイオンとして塩素イオン、タン酸イオン、リン酸イオン、乳糖イオン、分子膜及び有機原子殻の小さなものから

大なるものまでを含み、更に成分以外に乳糖、蛋白質を含有することになる。

次に、本発明の過程を容易にするために、pH 6.0、全固形分 20 度のホエー濃縮中の成分を 90 分脱塩する目途で本発明過程が行つた比較試験について説明する。

試験 1 は糖度の高い陰イオン交換膜（陽イオン糖度 0.98；旭化成製 Aciplex OA-2；以下 A 膜という）のみを用いた逆断装置にてホエーをバッチ方式で脱塩行つたものである。

試験 2 は糖度の低い陰イオン交換膜（陽イオン糖度 0.65；旭化成製 Aciplex A-211；以下 B 膜という）のみを用いてバッチ方式で脱塩行つたものである。

各試験において、脱塩の経過時間と共に成分の脱塩率及び pH の変化を測定した。その結果を第 2 図～第 5 図に示す。各図中、破線は試験 1、実線は試験 2 にそれぞれ対応する。

各試験の実施の方法は次に示す通りである。

試験 1

と同じ条件でホエー 100 分を脱塩した。ただし、濃縮部の濃縮膜による pH 調整は行なわなかつた。

第 2 図～第 5 図より明らかなように、試験 1 及び 2 を比較すれば、陽イオン交換膜として、B 膜を用いた場合には pH の低下がほとんどみられないのに対して、A 膜を用いた場合は、脱塩率 70% 以上となる時点で pH の低下が著しい。そして乳糖の損失という点を除けば、低糖度の陰イオン交換膜を使用した試験 2 の結果がすべてにおいてよい結果を示している。又、試験 1 の場合の pH 低下は第 3 図及び第 2 図より脱塩率 50% あたりから始まり、70% 脱塩率以上の所で特に著しいが、脱塩率 50% 以前での両者の有意差は小さい。試験 2 の乳糖の損失は 50% 脱塩率の所で 2.2 度の損失を示し、70% 脱塩率の所で 3.1 度の損失を示した。従つて第 2 図より約 70% 脱塩率までを試験 1 の方法で脱塩し、それ以後 90% 脱塩率までの脱塩を試験 2 の方法で実施するという二段の脱塩を行なへば、乳糖の損失を抑制してホエーの高糖度脱塩を行なうことができる。

陽イオン交換膜として A 膜を使用し、陰イオン交換膜として Aciplex OA-1（旭化成工業）を使用し、稀釈室（脱塩される室）50 室を有し、有効膜面積 288 cm<sup>2</sup> をもつ、イオン交換膜有電析装置を用いて試験を行つた。まず 10% 濃度の乳糖溶液を稀釈室に入れ、濃縮室には水を入れて電圧をかけずに 1 時間静置させ、乳糖の濃縮膜への移行がほとんどないことを確認した。続いてノルウェー産のゴーダー製ターズホエーパウダーを 20% 濃度に溶解したホエー 100 分を成分の 90% を除去するまで濃縮で脱塩した。濃縮液はその pH が 4～6 となるよう 0.01 N 塩酸を用いて pH を調整し、又その電気伝導度がホエー側とほぼ同じになる様まで稀釈した。

試験 2

陽イオン交換膜として B 膜を使用し、陰イオン交換膜として Aciplex OA-1（旭化成工業）を使用し、試験 1 と同じく装置を組み立てた。まず試験 1 と同じく、乳糖溶液を用いて濃縮膜への乳糖の移行がほとんどないことを確認した。続いて試験 1

ｐH低下に因しては、試験１では約５０分の脱塩率から強々にはじまり、７５分脱塩率あたりで５．９のｐHを下まわつて以後顕著なｐH低下がみられるので、５０～７５分の脱塩率までを試験１の方法で脱塩し、以後を試験２の方法で脱塩するのが適当である。

以上はホエーの脱塩の場合であるが、脱脂乳を脱塩する場合も同様な結果を示す。

以上、本発明の着床技術をホエーを例にとり説明したが、ｐHの低下をもたらす脱塩率は使用する原料度及び陰イオン交換部により異なる。ｐH低下現象が生ずるのは、洗滌しやすいた陰イオン（乳の場合、主に塩素イオン）が減少して、透過しにくいクエン酸等の陰イオンの占める割合が増えるためと考えられる。従つて、乳及びホエーの脱塩度が向上し、透過し易いイオンが減少してくるに伴い、順次段階的に陰イオン輸率の低い陰イオン交換部を組み込んだ電気透析槽で脱塩することによりｐH低下を脱塩操作に支障のない範囲にとどめることが好ましい。

本発明の方法の炭成として、本発明の方法で生ずる着床の乳粉損失をさらに低下させるために乳又はホエー中の一部の陰イオンを陽イオンに交換し、陰イオン輸率の低による脱塩効率の比率を大きくして脱塩することも可能である。また、同様に、陽イオンの酸化処理を組合せることも可能である。更に、乳糖と同様の分子を含み、且つ乳と同様の塩組成を有する糖液の脱塩も同様に本発明の方法によつて行うことができる。

#### 実施例 1

##### ホエーの９０分脱塩

有効脱面積  $2.88 \text{ cm}^2$  ( $1.8 \text{ cm} \times 1.6 \text{ cm}$ ) をもつイオン交換膜電気透析装置で、稀釈室３室を有する電気透析槽４室からなり、稀釈側循環タンク及び濃縮側循環タンクが順次オーバーフローできるように各透析槽ごとに併置されている第１室に示すごとき連続式加塩装置で実験を行つた。なお、各室の透析槽に設置した陰イオン交換膜の脱塩率は表１に示されるごときものであり、また陰イオン交換膜は各室とも通常の陽イオン交換膜

本発明の方法はまず陰イオン輸率の低い陰イオン交換膜で脱塩を行い、脱塩度の向上に伴い段階的に陰イオン輸率の低い陰イオン交換膜で脱塩する方であるが、陰イオン輸率の変化を逆転させた場合には、脱塩中に乳粉を損失し、かつｐHも低下し、欠点のみが増大するという弊い結果となる。

本発明の方法によつて得られる利点は次の通りである。

- 1) ホエー或は乳の成分を高率に除去する場合、ｐHの低下がほとんどない脱塩効率を得られ、以後の乾燥、濃縮、乾燥を容易に行いうる。
- 2) ｐH 4.6 程度の酸ホエーを脱塩した実施例からわかるように脱脂も十分に行いうる。
- 3) 脱塩工程での乳粉損失は、通常１％以下であり、陰イオン輸率の低い膜のみによる脱塩に比較し遜色がない。
- 4) 試験１、２の比較からも明らかなように、高率脱塩部での処理能力が大きく上昇する。
- 5) 濃縮段階のｐH調整を行う操作を必要となり、簡略且つ効果的な連続方式が可能である。

(Aciplex DE-1; 陽化成 R.L.) を製成した。

まず、１０分濃度の乳糖溶液を脱脂部に入れ、圧力はかけずに、１時間脱塩し、乳糖の濃縮への移行がほとんどないことを確認した。続いて、ノルウエー産のボーダ製チーズホエー粉末を２０分濃度に溶解したホエー溶液を用い、９０分脱塩を行なつた。原料ホエーの乳糖濃度は脱塩前の濃度（ $R$ ）が、ホエーの９０分脱塩時の電気伝導率（ $K$ ）が  $4.60 \text{ MV/cm}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) を維持するよう供給された。

その結果、供給したホエーは１時間当り１．５５分（ $\text{pH } 6.9$ 、粗糖：全固形分  $2.0.0$  分、乳糖  $1.0.1$  分、水分  $1.8.0$  分）であり、濃縮されたホエーは１時間当り  $1.6.0$  分（粗糖：全固形分  $1.7.7$  分、乳糖  $1.5.5$  分、水分  $0.1.7.5$  分）であり、 $\text{pH}$  は  $5.8$  であった。乳糖の損失率は  $0.6$  分であった。

この時の運転条件及び試験結果を表１の如くである。

表 1

	1 段	2 段	3 段	4 段
使用陽イオン交換膜の陽イオン離率	0.98	0.98	0.75	0.65
電流効率	0.90	0.77	0.89	0.89
各段脱塩率(%)	53	73	84	90
各段乳膠損失(%)	<0.1	<0.1	0.5	0.3
ホエー pH	6.0	5.9	5.8	5.6
濃縮倍率 (純粋水 4.5 g/dl)	6.5	6.2	4.8	4.0

ホエー及び濃縮倍率の調整は必要とせず、イオン交換膜への黄白及び無機スケールの発生は認められなかった。

各段の電気透析槽へ搬入される陽イオン交換膜が同一種類の比較例 1 及び 2 を実例 1 と共に表 2 に示す。

実例 1 に比較し、従来の方法(表 2 の比較例 1 の方法)で実用した場合、電流効率が低いばかりでなく pH 低下が起るので、1 時間当り、114 ml の 1 N NaOH を 4 段目の透析槽に添加することにより生成ホエーの pH を 6.0 に保つた。このためホエー脱脂率は 1.05 g / dl にまで低下した。さらに、濃縮倍率のスケールの生成を防ぐため、濃縮倍率を 5.5 に保つた。使用した 0.1 N HCl は 3.0 g / dl であり、且つ、これらの調整は非常に簡単である。

一方表 2 の比較例 2 の方法では、調整を必要とせず、電流効率はよく pH 低下も少ない等。従来の欠点はすべて克服されている。しかし乳膠損失が 4 % であり、又、脱脂能力は実例 1 の方法に比較して著しく大きいものではない。実例 1 の脱脂は、本発明の条件を満足する方法であり、調整を必要とせず、電流効率はよく、pH 低下も少ない等。従来の欠点はすべて克服されている。

#### 実例 2

脱脂乳の 8.0 % 脱脂

使用陽イオン交換膜の種類	1 段	2 段	3 段	4 段	濃縮倍率	電流効率	各段脱塩率(%)	各段乳膠損失(%)	ホエー pH	濃縮倍率 (純粋水 4.5 g/dl)
比較例 1	0.98	0.98	0.98	0.98	10.5	<0.1	59.0	0.1	5.8	5.8
実例 1	0.98	0.98	0.75	0.65	15.5	0.8	0	0.07	5.8	5.8
比較例 2	0.95	0.65	0.65	0.65	15.8	4.0	0	0.08	5.6	5.6

実例 1 に用いたものと同じ装置にて陽イオン交換膜は表 3 に示す如き離率を有するものを各段に装荷し、また陽イオン交換膜は全段の透析槽に濃縮の陽イオン交換膜を装荷した。実例 1 と同じく、乳膠濃度を調整槽に入れて調整し、濃縮倍率の移行がほとんどないことを確認した。

続いて脱脂乳を 1.6 % 濃度に濃縮して、8.0 % 脱脂を行なった。原料脱脂乳の濃度は材料液の電気伝導率が(脱脂乳の 8.0 % 脱脂時の値)が 2.0 に、  
おいて 4.0 0.0 を維持するよう調整した。

その結果、無糖した脱脂乳濃度は 8.2 g (乳 1.6 %、  
6.6、組成：全固形分 1.61 %、乳糖 0.74 %、  
灰分 1.57 %) であり、生成した脱脂乳濃度は 1 時間当り 0.2 % (組成：全固形分 1.47 %、乳糖 0.54 %、灰分 0.27 %) であり pH は 6.7 となった。乳糖の損失率は 0.8 % であった。

この時の運転条件及び試験結果を示せば表 5 の如くである。脱脂乳及び濃縮倍率の調整は必要であり、イオン交換膜への黄白及び無機スケールの発生は認められなかった。



ホエー粉末を得ることができた。また、脱塩による乳脂の損失率は0.6%と低かつた。

この時の運転条件及び試験結果を示せば表5の通りである。この脱塩試験においてはホエー及び濃縮の回収率は不常であり、イオン交換膜への腐食及び無菌スケールの生成は認められなかつた。

膜に対応)を使用してホエーの脱塩を実施した場合の脱塩時間と脱塩率(百分の除去率)、及び回収率、との関係をそれぞれ示す。

代理人 三宅正夫

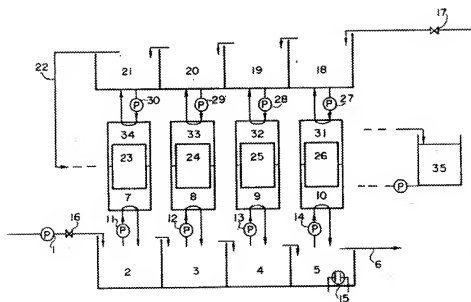
表 5

	1 段	2 段	3 段	4 段
膜イオン交換膜効率	0.96	0.96	0.75	0.65
各段ホエー到達脱塩率(%)	4.6	6.9	8.2	9.0
クワルクホエー中	4.9	5.2	5.5	5.6
濃縮率(%)	4.9	5.3	5.5	5.0
乳脂損失率(%)	<0.1	0.5	0.2	0.1

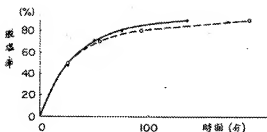
#### 4. 図面の簡単な説明

図1図は本発明の方法の実施に使用できる装置の一例のフローシートである。図2図及び図3図は、膜イオン交換膜として、濃イオン効率の高い膜(膜膜に対応)及び濃イオン効率の低い膜(実

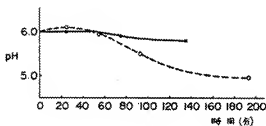
第 1 図



第 2 図



第 3 図



手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 49 年 12 月 26 日

特 許 庁 長 官 齋 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

昭和 49 年 特 許 願 第 124075 号

2. 発明の名称

乳あるいはホエーの連続的脱塩方法

3. 補正をする者

発明者との関係 特 許 出 願 人

生 産 者 (003) 旭化成工業株式会社  
(ほか 1 名)

4. 代理人 平 100

住 所 東京都千代田区有楽町 1 丁目 5 番地

氏 名 (5950) 弁 理 士 三 宅 正 夫

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の「発明の形態を説明」の欄

8. 補正の内容

明細書第 2 頁末より第 3 行「難溶性水酸化物が沈着し、」と「難溶性水酸化物や塩が沈着し、」と訂正する。

4. 前記以外の発明者及び特許出願人

(1) 発 明 者

住 所 東京都大田区中央 5-10-12  
氏 名 小 此 木 成 夫

(2) 特 許 出 願 人

住 所 東京都港区芝五丁目 35 番 1 号  
名 称 (412) 森永乳業株式会社  
代表者 稲 生 平 八